

Homopolymere auf Acrylsäurebasis mit Taurin modifiziert für die Wasserbehandlung

Beschreibung

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von (Meth)acrylsäurecopolymeren, die durch dieses Verfahren erhältlichen (Meth)acrylsäurecopolymeren sowie deren Verwendung zur Wasserbehandlung, bevorzugt bei Kühl- bzw. Wärmeprozessen, und bei der Scaleinhibierung in der Erdölförderung.
- 10 Bei der Erdölförderung kommt es während des Förderprozesses durch Temperaturänderungen und Vermischen von Lagerstättenwasser mit Injektionswasser zu Ausfällungen von Carbonaten und Sulfaten der Erdalkalimetalle. Sie verstopfen die Poren der Formation und lagern sich an Rohroberflächen ab, wodurch sie die Förderung erschweren und manchmal unmöglich machen.
- 15 In der Wasserbehandlung, bei Kühl- bzw. Wärmeprozessen einschließlich der Meerwasserentsalzung, oder allgemein bei Wärmeübertragungsprozessen werden dem jeweiligen Kühl- bzw. Wärmemedium im Allgemeinen Formulierungen zugesetzt, die Korrosion und Ablagerungen in den Kreisläufen verhindern oder zumindest stark verzögern. Hierzu werden Formulierungen verwendet, die je nach Anforderung Zinksalze, Polyphosphate, Phosphonate, Polymere, Biozide und/oder Tenside enthalten.
- 20 Zur Beherrschung des Korrosionsschutzes und der Belagsverhinderung in offenen Kühlkreisläufen unterscheidet man prinzipiell zwei Verfahren:
- 25 Zum einen kann man phosphorhaltige Formulierungen in den Kühl- bzw. Wärmemedien verwenden. Typische Beispiele hierfür sind Polyphosphate und Phosphonate wie 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure (HEDP), 2-Phosphonobutan-1,2,4-tricarbonsäure (GBTC) und Aminotrimethylenphosphonsäure (ATMP), die jeweils in Form ihrer Natriumsalze verwendet werden. Diese phosphorhaltigen Formulierungen bewirken im Allgemeinen eine Härtestabilisierung. Polyphosphate verbessern darüber hinaus die Korrosionsinhibierung.
- 30 Alternativ können in Kühl- und Wärmemedien auch Zinksalze eingesetzt werden, wobei die darin enthaltenen Zinkionen hauptsächlich zum Schutz von Stahl dienen.
- 35 In einigen Fällen werden den Phosphonaten auch Zinksalze in geringen Mengen zugesetzt, um neben einer Härtestabilisierung gleichzeitig den verwendeten Stahl zu schützen.

Die Wirkungen dieser Zusätze werden durch geeignete Polymere unterstützt:

Geeignete Polymere können zum einen die Wirkung von Phosphonaten zur Härtestabilisierung unterstützen und zum anderen können sie auch Polyphosphate stabilisieren, insbesondere wenn diese in hohen Konzentrationen zugesetzt werden. Dadurch werden Calciumphosphat-Ausfällungen verhindert. Ferner können geeignete Polymere auch Zinkverbindungen stabilisieren, so dass es nicht zu Ablagerungen auf der Metalloberfläche und damit zu einer Zerstörung des Schutzfilms kommt. Die korrosionsinhibierende Wirkung wird im Beispiel von Phosphonaten so erklärt, dass sich ein Film auf der Metalloberfläche bildet. Dadurch wird der Stahl vom Kühl- bzw. Wärmedium getrennt. Der sich bildende Film besteht größtenteils aus Eisen(II)- und Calcium-Ionen und dem eingebauten Phosphonat. Er ist extrem dünn, so dass eine Stabilisierung gewährleistet sein muss, damit es nicht zum Zusammenbruch kommt und an einzelnen Stellen Korrosion auftreten kann.

Zur Stabilisierung von Phosphonaten und Phosphaten geeignete Polymere sind grundsätzlich aus dem Stand der Technik bekannt.

So beschreibt beispielsweise die EP-A 0 244 584 N-substituierte Acrylamide, die Sulfoethylamid-Gruppen tragen und zur Korrosionsinhibierung von industriellen Kühlkreisläufen verwendet werden. Die Herstellung dieser N-substituierten Acrylamide erfolgt durch Umamidierung von polymeren Acrylamiden. Die N-substituierten Acrylamide gemäß EP-A 0 244 584 inhibieren die Phosphationen, nicht aber die Phosphonationen.

Die EP-B 0 330 876 beschreibt zur EP-A 0 244 584 strukturanaloge N-substituierte Acrylamide. Die Anwendung gemäß EP-B 0 330 876 dieser N-substituierten Acrylamide bezieht sich allerdings auf die Stabilisierung von Eisen in wässrigen Systemen, wobei der genaue Amidierungsgrad der verwendeten N-substituierten Acrylamide nicht offenbart ist.

Die US. 4,801,388 beschreibt Verfahren zur Verhinderung von Abscheidungen in wässrigen Systemen durch Zugabe von Polymeren auf Basis von (Meth)acrylsäure und Sulfoalkyl(meth)acrylamid bzw. (Meth)acrylamid.

Die US 4,604,431 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von Acrylamidoalkylsulfonsäure durch Umsetzung von Acrylsäure oder Methacrylsäuregruppenhaltigen Polymeren mit Alkylsulfonsäuren unter Druck und bei erhöhter Temperatur.

US 4,756,881 offenbart die Verwendung von Polymeren enthaltend Acrylamidoalkansulfonsäuren in Kombination mit organischen Phosphaten zur Korrosionsinhibierung in industriellen Kühlwässern.

- 5 Die Polymere des oben genannten Standes der Technik haben den Nachteil, dass sie bei höheren Calciumkonzentrationen ausfallen. Insbesondere bei der gemeinsamen Verwendung von Phosphonat- und Zinkionen in Kühl- bzw. Wärmekreisläufen sind darüber hinaus Polymere vorteilhaft, die sowohl auf Phosphonationen als auch auf Zinkionen gleichzeitig stabilisierend wirken. Ferner sind Polymere vorteilhaft, die bei
- 10 Verwendung von Polyphosphat-Zusätzen und insbesondere bei Vorhandensein von Calciumionen in hoher Konzentration, eine Ausfällung von Calciumphosphat verhindern. Schließlich sind Polymere wünschenswert, die Feststoffpartikel im Allgemeinen dispergieren, so dass deren Ablagerung auf den Metalloberflächen der Kühl- bzw. Wärmesysteme vermieden wird. Diese Anforderungen werden von den Polymeren des
- 15 Standes der Technik nicht oder nur unzureichend erfüllt.

- Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist somit die Bereitstellung eines Verfahrens zur Herstellung von Polymeren, die in Kühl- bzw. Wärmekreisläufen in dem jeweiligen Medium die härtestabilisierende Wirkung von Phosphonaten unterstützen und gleichzeitig
- 20 Polyphosphate stabilisieren, so dass es beispielsweise in Gegenwart von Calciumionen nicht zu Ausfällungen kommt. Darüber hinaus sollen die durch das erfindungsgemäße Verfahren erhältlichen Polymere Zinkverbindungen stabilisieren, so dass diese keine Ablagerungen auf den Metalloberflächen von Kühl- bzw. Wärmekreisläufen bilden.

- 25 Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung von (Meth)acrylsäurecopolymeren, das durch die folgenden Verfahrensschritte gekennzeichnet ist:

- 30 (1) radikalische Polymerisation von (Meth)acrylsäure, wobei ein Polymer I resultiert, und
- (2) Amidierung des aus Verfahrensschritt (1) stammenden Polymers I durch Umsetzung mit mindestens einer Aminoalkansulfonsäure.

- 35 In Verfahrensschritt (2) des erfindungsgemäßen Verfahrens beträgt das Verhältnis der Carboxylatgruppen des aus Verfahrensschritt (1) stammenden Polymers I im Verhältnis zu den Aminoalkylsulfonsäure vorzugsweise 2 : 1 bis 15 : 1, besonders bevorzugt 3 : 1 bis 11 : 1, insbesondere 4 : 1 bis 8 : 1.

- 40 Der Verfahrensschritt (1) wird bei Temperaturen von vorzugsweise 100 bis 200 °C, besonders bevorzugt 105 bis 135 °C, insbesondere 120 bis 125 °C, durchgeführt.

Verfahrensschritt (1) wird vorzugsweise in einem geschlossenen Reaktionsgefäß, beispielsweise einem Autoklaven, durchgeführt. Der Druck in Verfahrensschritt (1) ergibt sich somit im Allgemeinen durch den Dampfdruck (Eigendruck) der verwendeten Komponenten bei den oben genannten Temperaturen. Unabhängig davon kann gegebenenfalls auch unter zusätzlichem Druck oder aber unter vermindertem Druck gearbeitet werden.

Die radikalische Polymerisation der Monomere erfolgt vorzugsweise unter Verwendung von Wasserstoffperoxid als Initiator. Als Polymerisationsinitiatoren können aber auch alle Verbindungen verwendet werden, die unter den Reaktionsbedingungen Radikale bilden, beispielsweise Peroxide, Hydroperoxide, Peroxidisulfate, Peroxodicarbonsäuren, Peroxicarbonsäureester und /oder Azoverbindungen.

Gegebenenfalls können in Verfahrensschritt (1) des erfindungsgemäßen Verfahrens zusätzlich weitere Monomere verwendet werden, beispielsweise mit (Meth)acrylsäure copolymerisierbare ethylenisch ungesättigte Monomere. Geeignete Copolymerisate sind beispielsweise monoethylenisch ungesättigte Carbonsäuren wie Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure, Mesaconsäure, Methylenmalonsäure und Citraconsäure. Weitere copolymerisierbare Monomere sind C₁- bis C₄-Alkylester von monoethylenisch ungesättigten Carbonsäuren wie Acrylsäuremethylester, Acrylsäureethylester, Methacrylsäuremethylester, Methacrylsäureethylester, Hydroxyethylacrylat, Hydroxyethylmethacrylat, Hydroxypropylacrylat, Hydroxypropylmethacrylat und Hydroxybutylacrylat. Als Comonomere eignen sich außerdem Alkylpolyethylenglykol(meth)acrylate, die sich von Polyalkylenglykolen mit 2 bis 50 Ethylenglykoleinheiten ableiten, Monoallylether von Polyethylenglykolen mit 2 bis 50 Ethylenglykoleinheiten und Allylalkohol. Weitere geeignete Monomere sind Acrylamid, Methacrylamid, N-Vinylformamid, Styrol, Acrylnitril, Methacrylnitril und/oder Sulfonsäuregruppen tragende Monomere sowie Vinylacetat, Vinylpropionat, Allylphosphonat, N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylcaprolactam, N-Vinylimidazol, N-Vinyl-2-methylimidazolin, Diallyldimethylammoniumchlorid, Dimethylaminoethylacrylat, Diethylaminoethylacrylat, Dimethylaminoethylmethacrylat und Diethylaminoethylmethacrylat. Die basischen Monomere wie Dimethylaminoethylmethacrylat können beispielsweise in Form der freien Basen, als Salze mit starken Säuren wie mit Salzsäure, Schwefelsäure oder Phosphorsäure oder in Form von quaternierten Verbindungen als Comonomere verwendet werden. Ebenso können die oben genannten Säuregruppen enthaltenden Monomeren in Form der freien Säuren oder als Salze, beispielsweise der Natrium-, Kalium- oder Ammoniumsalze bei der Polymerisation eingesetzt werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann vorzugsweise so ausgeführt werden, dass das (Meth)acrylsäurecopolymer Sulfonatgruppen mit einem Gegenion aufweist, das ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Protonen, Alkaliionen oder Ammoniumionen. Allerdings können im Allgemeinen die Sulfonatreste der (Meth)acrylsäurecopolymere mit jedem beliebigen Gegenion abgesättigt sein.

Das in Verfahrensschritt (1) des erfindungsgemäßen Verfahrens erhältliche Polymer I wird vorzugsweise in einer Polymerlösung erhalten, die einen Feststoffgehalt von vorzugsweise 10 bis 70 %, besonders bevorzugt 30 bis 60 %, insbesondere 45 bis 55 %, aufweist.

In einer besonderen Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird vor der Amidierung des Polymers I in Verfahrensschritt (2) die das Polymer I enthaltende Polymerlösung auf einen pH-Wert von vorzugsweise 2,0 bis 9,0, besonders bevorzugt 4,0 bis 7,5, insbesondere 4,5 bis 6,5 eingestellt. Hierfür eignen sich prinzipiell alle Basen, vorzugsweise werden jedoch wässrige Lösungen von Alkalihydroxiden, beispielsweise wässrige Natronlauge, verwendet.

Die Amidierung (Verfahrensschritt (2)) wird vorzugsweise unter einer Schutzgasatmosphäre durchgeführt, beispielsweise unter Verwendung von Argon oder Stickstoff.

Der Verfahrensschritt (2) des erfindungsgemäßen Verfahrens wird vorzugsweise bei Temperaturen von 140 bis 250 °C, besonders bevorzugt 165 bis 200 °C, insbesondere 175 bis 185 °C, durchgeführt. Dabei beträgt das Molverhältnis von Monomereinheiten in Polymer I zu Aminoalkansulfonsäure vorzugsweise 15 zu 1 bis 2 zu 1, besonders bevorzugt 11 zu 1 bis 3 zu 1, insbesondere 8 zu 1 bis 4 zu 1. Der Druck in Verfahrensschritt (2) beträgt vorzugsweise 1 bis 25 bar, besonders bevorzugt 5 bis 17 bar, insbesondere 7 bis 13 bar.

In einer besonderen Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird als Aminoalkylsulfonsäure Aminoethylsulfonsäure verwendet, so dass das aus Verfahrensschritt (2) resultierende Polymer Einheiten auf Basis von Aminoethylsulfonsäure aufweist. Allerdings können auch beliebig andere Aminoalkylsulfonsäuren verwendet werden. Diesbezüglich wird auf obige Ausführungen verwiesen.

Die durch Verfahrensschritt (2) des erfindungsgemäßen Verfahrens erzeugten Sulfoalkylamid-Struktureinheiten sind in dem (Meth)acrylsäurecopolymer vorzugsweise statistisch verteilt:

Durch den Reaktionstyp der radikalischen Polymerisation in Verfahrensschritt (1) wird die Verteilung der Sulfoalkylamid-Einheiten zwischen den einzelnen Polymermolekülen und entlang einer Polymerkette entscheidend beeinflusst. So wird im Allgemeinen ein Gemisch anders strukturierter Polymerketten erhalten, als durch die radikalische Copolymerisation von Monomeren entsprechender Struktur. So können sich polymeranalog hergestellte Polymere deutlich von Polymeren, die durch die radikalische Copolymerisation des Monomers Acrylamid mit Acrylsäure und anschließender Umamidierung der Amideinheiten mit Aminoalkylsulfonsäure erhalten werden, unterscheiden. Auch eine radikalische Copolymerisation von Acrylsäure, Terelactonsäure und Acrylamid mit anschließender Umamidierung führt im Allgemeinen zu anderen Strukturen. Bei den zuletzt beschriebenen Polymerisationen wird die Verteilung der Sulfoalkylamid-Einheiten durch die Copolymerisationsparameter der bei der radikalischen Copolymerisation eingesetzten Monomere vorbestimmt. Im Ergebnis ist die Statistik der Verteilung unterschiedlicher funktioneller Gruppen am Polymerrückgrat bei polymeranalog synthetisierten Polymeren im Allgemeinen eine andere als bei Einführung entsprechender Gruppen durch radikalische Copolymerisation.

Weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind (Meth)acrylsäurecopolymere, die nach dem oben beschriebenen Verfahren erhalten werden.

Diese (Meth)acrylsäurecopolymere enthalten vorzugsweise

(a) 30 bis 95 Gew.-%, vorzugsweise 40 bis 90 Gew.-%, besonders bevorzugt 60 bis 80 Gew.-%, eines Poly(meth)acrylsäure-Grundgerüsts,

(b) 5 bis 70 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 60 Gew.-%, besonders bevorzugt 20 bis 40 Gew.-%, Amideinheiten auf Basis von Aminoalkylsulfonsäuren,

wobei das Gesamtgewicht der Einheiten in dem (Meth)acrylsäurecopolymer 100 Gew.-% beträgt und alle Gewichtsangaben auf das (Meth)acrylsäurecopolymer bezogen sind.

Die erfindungsgemäßen (Meth)acrylsäurecopolymere verhindern bereits im unterstöchiometrischen Bereich, dass zu viele Calciumionen in den Film auf den Metalloberflächen von beispielsweise Kühl- bzw. Wärmekreisläufen eindringen.

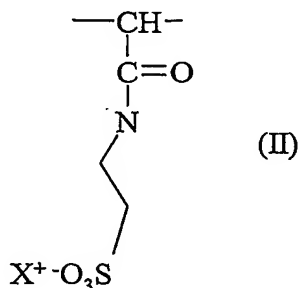
Das gewichtsmittlere Molekulargewicht der erfindungsgemäßen (Meth)acrylsäurecopolymere beträgt vorzugsweise 1.000 bis 20.000 g/mol, besonders bevorzugt 1.500 bis 10.000 g/mol, insbesondere 2.000 bis 6.000 g/mol. Die Bestimmung des gewichtsmittleren Molekulargewichts erfolgt dabei durch Gel-Permeations-Chromatographie (= GPC) bei Raumtemperatur mit wässrigen Elutionsmitteln.

Die erfindungsgemäßen (Meth)acrylsäurecopolymere weisen einen K-Wert von vorzugsweise 5 bis 50, besonders bevorzugt 8 bis 35, insbesondere 11 bis 16, auf. Der K-Wert wurde nach Fikentscher (ISO 174, DIN 53726) bestimmt.

- 5 Gegebenenfalls können die erfindungsgemäßen (Meth)acrylsäurecopolymere zusätzlich Einheiten von anderen, mit (Meth)acrylsäure copolymerisierbaren ethylenisch ungesättigten Monomeren enthalten. Hierfür geeignete Monomere sind beispielsweise monoethylenisch ungesättigte Carbonsäuren wie Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure, Mesaconsäure, Methylenmalonsäure und Citraconsäure. Weitere copolymerisierbare Monomere sind C₁- bis C₄-Alkylester von monoethylenisch ungesättigten Carbonsäuren wie Acrylsäuremethylester, Acrylsäureethylester, Methacrylsäuremethylester, Methacrylsäureethylester, Hydroxyethylacrylat, Hydroxyethylmethacrylat, Hydroxypropylacrylat, Hydroxypropylmethacrylat und Hydroxybutylacrylat. Als Monomere eignen sich außerdem Alkylpolyethylenglykol(meth)acrylate, die sich von Polyalkylenglykolen mit 2 bis 50 Ethylenglykoleinheiten ableiten, Monoallylether von Polyethylenglykolen mit 2 bis 50 Ethylenglykoleinheiten und Allylalkohol. Weitere geeignete Monomere sind Acrylamid, Methacrylamid, N-Vinylformamid, Styrol, Acrylnitril, Methacrylnitril und/oder Sulfonsäuregruppen tragende Monomere sowie Vinylacetat, Vinylpropionat, Allylphosphonat, N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylcaprolactam, N-Vinylimidazol, N-Vinyl-2-methylimidazolin, Diallyldimethylammoniumchlorid, Dimethylaminoethylacrylat, Diethylaminoethylacrylat, Dimethylaminoethylmethacrylat und Diethylaminoethylmethacrylat. Die basischen Monomere wie Dimethylaminoethylmethacrylat können beispielsweise in Form der freien Basen, als Salze mit starken Säuren wie mit Salzsäure, Schwefelsäure oder Phosphorsäure oder in Form von quarternierten Verbindungen als Comonomere verwendet werden. Ebenso können die oben genannten Säuregruppen enthaltenden Monomere in Form der freien Säuren oder als Salze, beispielsweise der Natrium-, Kalium- oder Ammoniumsalze bei der Polymerisation eingesetzt werden.

- Die Amideinheiten auf Basis von Aminoalkylsulfonsäuren können von jeder beliebigen Aminoalkylsulfonsäure abgeleitet werden. Besonders geeignete Aminoalkylsulfonsäuren sind solche mit 2 bis 12, vorzugsweise 4 bis 10 Kohlenstoffatomen. Die Aminogruppen können primär, sekundär oder tertiär sein. Als weitere Substituenten können die Aminoalkylsulfonsäuren beispielsweise Hydroxy- oder Alkoxygruppen oder Halogenatome aufweisen. Die Alkylgruppen können ungesättigt oder vorzugsweise gesättigt, gerade oder verzweigt oder zum Ring geschlossen sein. Die Aminogruppen können innerhalb der Kette der Aminoalkylgruppen oder als seiten- oder endständige Substituenten angeordnet sein. Sie können auch Bestandteil eines vorzugsweise gesättigten heterocyclischen Ringes sein.

In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthält das erfindungsgemäße (Meth)acrylsäurecopolymer die Struktureinheit (II) auf Basis von Aminoethansulfonsäure (Taurin):



5

Im Allgemeinen können die Sulfonatreste der (Meth)acrylsäurecopolymere mit jedem beliebigen Gegenion abgestättigt sein. Vorzugsweise ist das Gegenion ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Protonen, Alkaliionen oder Ammoniumionen.

- 10 Die Sulfoalkylamid-Struktureinheiten sind in dem (Meth)acrylsäurecopolymer vorzugsweise statistisch verteilt.

- Die erfindungsgemäßen (Meth)acrylsäurecopolymere unterscheiden sich in ihrer Wirkungsweise in der Wasserbehandlung, Scaleinhibierung und im Koorosionsschutz deutlich von den (Meth)acrylsäurepolymeren des Standes der Technik, die durch Umamidierung der entsprechenden (Meth)acrylsäureamidpolymere mit Aminoalkylsulfonsäuren erhalten werden.

- 20 Diese charakteristische Wirkungsweise ist bedingt durch die vorzugsweise statistische Verteilung der Sulfoalkylamid-Struktureinheiten. Durch die direkte Amidierung der Polyacrylsäure wird die Verteilung der Sulfoethylamid-Einheiten zwischen den einzelnen Polymermolekülen und entlang einer Polymerkette entscheidend beeinflusst. So wird in charakteristischer Weise ein Gemisch anders strukturierter Polymerketten erhalten, als durch die radikalische Copolymerisation von Monomeren entsprechender Struktur. So unterscheiden sich polymeranalog dargestellte Polymer beispielsweise deutlich von Polymeren, die durch die radikalische Copolymerisation des Monomers Acrylamid mit Acrylsäure und anschließender Umamidierung der Amideinheiten mit Aminoethansulfonsäure erhalten werden. Bei der zuletzt beschriebenen Polymerisation wird die Verteilung der Sulfoethylamid-Einheiten durch die Copolymerisationsparameter der bei der radikalischen Copolymerisation eingesetzten Monomere vorbestimmt. Im Ergebnis ist die Verteilung unterschiedlicher funktioneller Gruppen am Polymerrückgrat durch radikalische Copolymerisation eine signifikant andere als bei der polymeranalogen Einführung entsprechender Gruppen in bereits synthetisierte Polymere.

Darüber hinaus betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Stabilisierung von Phosphaten, Phosphonaten und/oder Zinkionen, beispielsweise Zinkchlorid oder Zinkphosphat, in wässrigen Systemen, wobei dem System mindestens ein erfindungsgemäßes (Meth)acrylsäurecopolymer und/oder mindestens ein durch das erfindungsgemäße Verfahren erhältliches (Meth)acrylsäurecopolymer zugesetzt wird. Dabei beträgt die Menge des Polymers in dem wässrigen System vorzugsweise von 5 bis 200 ppm, besonders bevorzugt 5 bis 50 ppm, insbesondere 10 bis 40 ppm, jeweils bezogen auf das wässrige System.

- 10 Die erfindungsgemäßen Polymere können dem wässrigen System über eine oder mehrere Dosierstellen direkt zudosiert werden oder aber in Mischung mit einer anderen Komponente eingebracht werden.

15 Die oben beschriebenen erfindungsgemäßen (Meth)acrylsäurecopolymere und/oder durch das erfindungsgemäße Verfahren erhältlichen (Meth)acrylsäurecopolymere können zur Wasserbehandlung, Scaleinhibierung bei der Erdölförderung und/oder zur Korrosionsinhibierung in wässrigen Systemen verwendet werden.

20 Gegebenenfalls kann es sinnvoll sein, die erfindungsgemäßen (Meth)acrylsäurecopolymere in Formulierungen zu verwenden. Weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind somit Formulierungen zur Wasserbehandlung, Scale-inhibierung bei der Erdölförderung und/oder zur Korrosionsinhibierung, die mindestens ein erfindungsgemäßes (Meth)acrylsäurecopolymer und/oder mindestens ein durch das erfindungsgemäße Verfahren erhältliches (Meth)acrylsäurecopolymer enthalten. Dabei enthalten die erfindungsgemäßen Formulierungen gegebenenfalls weitere Bestandteile. Solche Formierungsbestandteile sind beispielsweise:

- 30 a) Kondensierte lineare und ringförmige Polyphosphate, wie Natriumtriphosphat, Natriumhexametaphosphat;
- b) Phosphonate, wie 2-Phosphonobutan-1,2,4-tricarbonsäure, Aminotri-(methylenphosphonsäure), 1-Hydroxyethylen(1,1-diphosphonsäure), Ethylendiamin-tetramethylen-phosphonsäure, Hexamethyldiamin-tetramethylen-phosphonsäure oder Diethylentriamin-pentamethylen-phosphonsäure,
- 35 c) Aminocarboxylate wie Nitrilotriessigsäure, Ethylendiamintetraessigsäure, Diethylentriaminpentaessigsäure, Hydroxyethylethylendiamintriessigsäure, Methylglycindiessigsäure, Gluconat, Gluconheptonat, Ethylendiamindisuccinat und Imindisuccinat;
- 40 d) wasserlösliche Polymere, wie Homo- und Copolymere von sulfongruppenhaltigen Monomeren, wie 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure, Styrolsulfon-

säure oder Vinylsulfonsäure mit einem gewichtsmittleren Molekulargewicht von 500 bis 15.000 oder Naphthalinsulfonsäure-Formaldehyd-Polykondensate, nebst weiteren Formulierungsbestandteilen wie Tensiden, Dispergiermitteln, Entschäumen, Korrosionsinhibitoren, Sauerstoffängern und Bioziden.

Die Formulierung, die das inhibierend bzw. dispergierend wirkende Polymer enthält, kann sowohl direkt dem wässrigen System über eine oder mehrere Dosierstellen zudosiert werden.

Die vorliegende Erfindung wird anhand der folgenden Beispiele verdeutlicht.

AUSFÜHRUNGSBEISPIELE:

1.) Herstellung erfindungsgemäßer Polymere

5 Es wird ein Polymer aus Acrylsäure hergestellt (Verfahrensschritt (1)).

10 a) In einem Reaktor mit Stickstoffzuführung, Rückflusskühler und Dosiervorrichtung wurde eine Mischung von 394 g destilliertem Wasser und 5,6 g phosphoriger Säure (50%-ig) unter Stickstoffzufuhr und Rühren auf 95 °C Innentemperatur erhitzt. Dann wurden parallel (1) 936 g Acrylsäure, (2) 280 g Natriumper-oxidsulfatlösung (10%-ig) und (3) 210 g einer 40 gew.-%igen wässrigen Natriumhydrogensulfatlösung kontinuierlich in 5 h zugegeben. Nach einstündigem Nachrühren bei 95 °C wurde das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur abgekühlt und durch Zugabe von 169 g 50 gew.-%iger Natronlauge auf einen pH-Wert von 4,0 eingestellt.

15 Es wurde eine klare Polymerlösung mit einem Feststoffgehalt von 54 Gew.-% und einem K-Wert von 25 (1 gew.-%ige wässrige Lösung, 25 °C) erhalten.

20 b) In einem druckstabilen Reaktionskessel mit Rührer, Stickstoffzufuhr, Temperaturfühler, Druckanzeige und Entlüftungsmöglichkeit wurde eine Mischung aus 1.000 g der Polymerlösung aus a) (Feststoffgehalt = 50 %) und 130,47 g Taurin (Aminoethansulfonsäure) gefüllt. Zu dieser Mischung wurde 25 110 g einer 50 %igen wässrigen Natronlauge gegeben. Die Apparatur wurde dreimal mit Stickstoff gespült und geschlossen. Dann wurde das Gemisch unter Rühren auf eine Innentemperatur von 180 °C erhitzt. Dabei baute sich ein Druck von ca. 10 bar auf. Bei dieser Temperatur wurde das Gemisch für 5 Stunden gehalten. Dann wurde die Mischung ohne Entspannung 30 abgekühlt. Die Apparatur wurde geöffnet und auf einen pH-Wert von 7,2 eingestellt. Es wurde eine klare gelbe Lösung mit einem Feststoffgehalt von 49,6 % und einem K-Wert von 14,6 (1%ig in 3 % NaCl-Lösung) erhalten.

35 2.) Herstellung des Referenzpolymeren durch Umamidierung

40 a) In einem Reaktor mit Stickstoffzufuhr, Rückflusskühler und Dosiervorrichtung wurden 180 g destilliertes Wasser vorgelegt und unter Stickstoffzufuhr und Rühren auf Rückflusstemperatur erhitzt. Der Stickstoffstrom wurde abgestellt und dann parallel (1) 180,15 g Acrylsäure, (2) 35,55 g Acrylamid, (3)

143,8 g einer 30 gew.-%igen wässrigen Wasserstoffperoxidlösung und (4) 21,6 g Mercaptoethanol (10 gew.-%ig in Wasser) kontinuierlich in 5 h zugegeben. Nach zweistündigem Nachrühren bei Rückflusstemperatur wurde das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur abgekühlt und durch Zugabe von 169 g 50 gew.-%iger Natronlauge auf einen pH-Wert von 4,0 eingestellt.

Es wurde eine klare Lösung Poly(acrylamid)[16,6 Mol-%]-acrylsäure mit einem Feststoffgehalt von 18,2 Gew.-% und einem K-Wert von 11,5 (1 gew.-%ige wässrige Lösung, 25 °C) erhalten.

- b) Die Umamidierung erfolgt in Anlehnung an die Herstellvorschrift aus der Patentschrift EP 0 330 876 B1, Beispiel 1, wobei das Verhältnis COOH zu SO₃H im Produkt angepasst ist, damit das Polymer zu Beispiel 1 vergleichbar ist (gleicher Tauringehalt in beiden Polymeren, wobei der pH-Wert auf pH = 6 angehoben wurde, um den Umsatz zu erhöhen):

In einem druckstabilen Reaktionskessel mit Rührer, Stickstoffzufuhr, Temperaturfühler, Druckanzeige und Entlüftungsmöglichkeit wurde eine Mischung aus 500 g der Polymerlösung aus a) (Feststoffgehalt = 18,2 %) und 27,7 g Taurin (Aminoethansulfonsäure) gefüllt. Zu dieser Mischung wurde 76,7 g einer 50%igen wässrigen Natronlauge gegeben. Die Apparatur wurde dreimal mit Stickstoff gespült und geschlossen. Dann wurde das Gemisch unter Rühren auf eine Innentemperatur von 150 °C erhitzt. Dabei baute sich ein Druck von ca. 10 bar auf. Bei dieser Temperatur wurde das Gemisch für 4 Stunden gehalten. Dann wurde die Mischung ohne Entspannung abgekühlt. Die Apparatur wurde geöffnet und auf einen pH-Wert von 7,2 eingestellt. Es wurde eine klare gelbe Lösung mit einem Feststoffgehalt von 25,4 % und einem K-Wert von 13,9 (1 %ig in 3 % NaCl-Lösung) erhalten.

3.) Verwendung von Polymeren zur Inhibierung von Calciumphosphat und Calciumphosphonat

a) *Calciumphosphat-Inhibierung*

Grundlage ist die Prüfung der Inhibierungswirkung von Polymeren für die Anwendung in Kühlwasserkreisläufen.

Geräte: Dr. Lange Photometer, Typ LP2W

Filter 435 nm

Absaugvorrichtung mit Membranfilter 0,45 µm

Schüttelwasserbad (GFL-Modell 1083)

300 ml-Lupolen-Becher (verschließbar)

5

Einmalküvetten (4 ml, Ratiolab)

Waage Sartorius Typ LC 4800 - P

Reagenzien: Vanadat/Molybdat - Reagenz zur Phosphatbestimmung (Merck)

10

Testlösung A: 0,42 g H_3PO_4 -Lösung (5 %), auf 1 l mit
dest. Wasser auffüllen

Testlösung B: 1,64 g/l $\text{CaCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$
0,79 g/l $\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$
1,08 g/l NaHCO_3

Polymerlösung: 0,1%ig, bezogen auf Wirksubstanz

15

Durchführung: 100 ml der Testlösung A werden in die Lupolen-Becher vorgelegt, 2 - 4 ml 0,1%ige Polymerlösung zudosiert (10 - 20 ppm) und anschließend 100 ml der Testlösung B zugefügt. Nach Verschließen der Becher stellt man sie 24 h bei 70 °C in das Schüttelbad. Nach dem Abkühlen (ca. 1 h) werden die Probelösungen über Membranfilter (0,45 µm) abgesaugt. 50 ml der abgesaugten Lösung nimmt man nun zur Bestimmung der Rest-Phosphatmenge, indem man 10 ml des Vanadat/Molybdat-Reagenz hinzufügt. Nach 10-minütiger Reaktionszeit kann man nun am Photometer den Phosphatgehalt anhand von Eichkurven bestimmen.

20

25

Konzentration

der Prüflösung: GH = 5,4 mmol/l
KH = 6,42 mmol/l
 PO_4 = 10 ppm
Polymer = 10 - 20 ppm Wirksubstanz

30

Tabelle: Inhibierung [%]

35

Dosierung (ppm)	15	20	25
Taurin-modifiziertes Polymer (erfindungsgemäß)	90	96	100
Umamidiertes Polymer (nicht erfindungsgemäß)	38	96	100

b) Calciumphosphonat – Inhibierung

Grundlage ist die Prüfung der Inhibierungswirkung von Polymeren für die Anwendung in Kühlkreisläufen.

Geräte: Dr. Lange Photometer Typ LP 2 W, Filter 800 nm
Absaugvorrichtung mit Membranfilter 0,45 µm
Schüttelwasserbad (GFL-Modell 1083)
300 ml Lupolen-Becher (verschießbar)
Dr. Lange Fertigtest LCK 350
Waage Sartorius Typ LC 4800 - P

Reagenzien: Testlösung A:
2,2 g/l HEDP 1%ig WS (Dequest 2010), bzw. 5,7 g/l PBTC
1%ig WS (Bayhibit AM) oder 2,1 g/l ATMP 1 %ig WS (Dequest 2000), auf 1 l mit dest. Wasser auffüllen

Testlösung B:

1,64 g/l $\text{CaCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$

0,79 g/l $\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$

1,08 g/l NaHCO_3

0,1 % Polymerlösung bezogen auf Wirksubstanz

Durchführung: 100 ml der Testlösung A werden in die Lupolen-Becher vorgelegt, 2 - 4 ml 0,1%ige Polymerlösung zudosiert (10 - 20 ppm) und anschließend 100 ml der Testlösung B zugefügt. Nach Verschließen der Becher stellt man sie für 24 Stunden bei 70 °C in das Schüttelbad. Nach dem Abkühlen (ca. 1 Std.) werden die Probelösungen über einen Membranfilter (0,45 µm) abgesaugt. Nun wird die inhibierte Phosphonat-Menge mittels Dr. Lange Fertigtest LCK 350 bestimmt.

Konzentration

der Prüflösung: GH = 5,4 mmol/l
KH = 6,42 mmol/l
 PO_4 = 10 ppm
Polymer = 10 - 20 ppm Wirksubstanz

Tabelle: Inhibierung [%]

Dosierung (ppm)	10	20	30
-----------------	----	----	----

Taurin-modifiziertes Polymer (erfindungsgemäß)	68	94	100
Umamidiertes Polymer (nicht erfindungsgemäß)	52	84	89

Bei dem umamidierten Polymer handelt es sich um ein Terpolymer aus AS, Acryl-amid und Acrylamidoethansulfonsäure. Das erfindungsgemäße Polymer weist eine erhöhte Calciumphosphatinhibierung im unteren Dosierbereich und eine erhöhte Calciumphosphonat-Inhibierung im gesamten Dosierbereich gegenüber dem umamidierten Polymer auf. Diese Wirkung ist insbesondere bei Verwendung unterstöchiometrischen Mengen ausgeprägt.

4.) Beispiele für Formulierungen zur Wasserbehandlung, insbesondere für Kühlwasser

a) Polymer/Zink-Formulierung (frei von Phosphat)

i)	erfindungsgemäßes Polymer	40 %	(Belagsverhinderer, Zinkstabilisierung)
ii)	Zinkchlorid	25 %	(Korrosionskontrolle)
iii)	Tolyltriazol	0,5 %	(Korrosionskontrolle)
iv)	Entschäumer	2 %	(Benetzung)
v)	Biozid		(Mikroorganismenkontrolle)

b) organische Formulierung (frei von Phosphat und Schwermetallen)

i)	erfindungsgemäßes Polymer	20 - 25 %	(Phosphonatstabilisierung, Dispergierung von Schlamm)
ii)	Phosphonat (HEDP + PBTC)	10 - 20 %	(Belagsverhinderer, Korrosionsinhibierung)
iii)	Tolyltriazol	2 - 5 %	(Korrosionskontrolle)
iv)	Entschäumer	1 - 3 %	(Benetzung)
v)	Biozid		(Mikroorganismenkontrolle)

HEDP = 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure, Natriumsalz

PBTC = 2-Phosphonobutan-1,2,4-tricarbonsäure, Natriumsalz

c) *Phosphat/Phosphonatformulierung*

i)	erfindungsgemäßes Polymer	20 %	(Phosphatinhibierung, Phosphon- tainhibierung)
ii)	Phosphat/Phosphonat	5 – 15 %	(Korrosionskontrolle, Belags- verhinderer)
iii)	Tolyltriazol	2 - 5 %	(Korrosionskontrolle)
iv)	Entschäumer	1 - 3 %	(Benetzung)

5 5.) **Bestimmung des mittleren Molekulargewichts**

Die Bestimmung des gewichtsmittleren Molekulargewichtes erfolgte durch Gel-Permeations-Chromatographie (= GPC) bei Raumtemperatur mit wässrigen Elutionsmitteln (0,08 m TRIS-Puffer (TRIS = Tris(hydroxymethyl)aminomethan) mit pH = 7 in
 10 destilliertem Wasser + 0,15 m NaCl + 0,01 m NaN₃). Die Proben besaßen eine Konzentration von c = 0,1 Massen-%, das Injektionsvolumen betrug V_{inj} = 200 µL. Die Kalibrierung erfolgte mit einer breit verteilten Natrium-Polyacrylat-Kalibriermischung. Die Chromatographiesäulenkombination bestand aus Waters Ultrahydrogel 1000, 500, 500 und TSK PW-XL 5000 (Fa. TosoHaas). Zur Detektion wurde ein Diffe-
 15 rentialrefraktometer eingesetzt.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von (Meth)acrylsäurecopolymeren, gekennzeichnet durch die folgenden Verfahrensschritte:
 - (1) radikalische Polymerisation von (Meth)acrylsäure, wobei ein Polymer I resultiert, und
 - (2) Amidierung des aus Verfahrensschritt (1) stammenden Polymers I durch Umsetzung mit mindestens einer Aminoalkansulfonsäure.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass Verfahrensschritt (1) bei Temperaturen von 100 bis 200 °C durchgeführt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass Verfahrensschritt (2) bei Temperaturen von 140 bis 250 °C durchgeführt wird.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Molverhältnis von Monomeren in Polymer I zu Aminoalkansulfonsäure 15 zu 1 bis 2 zu 1 beträgt.
5. (Meth)acrylsäurecopolymere, erhältlich nach einem Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 4.
6. (Meth)acrylsäurecopolymer nach Anspruch 5, umfassend
 - (b) 30 bis 95 Gew.-% eines Poly(meth)acrylsäure-Grundgerüsts,
 - (c) 5 bis 70 Gew.-% Amideinheiten auf Basis von Aminoalkylsulfonsäuren, wobei das Gesamtgewicht der Einheiten in dem sulfongruppenhaltigen Polymer 100 Gew.-% beträgt und alle Gewichtsangaben auf das sulfongruppenhaltige Polymer bezogen sind.
7. (Meth)acrylsäurecopolymer nach Anspruch 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, dass das gewichtsmittlere Molekulargewicht des sulfongruppenhaltigen Polymers 1.000 bis 20.000 g/mol beträgt.

8. Verfahren zur Stabilisierung von Phosphaten und/oder Phosphonaten und/oder Zinkionen in wässrigen Systemen, wobei dem System ein Polymer gemäß einem der Ansprüche 5 bis 7 zugesetzt wird.

5

9. Verwendung von (Meth)acrylsäurecopolymeren gemäß einem der Ansprüche 5 bis 7 zur Wasserbehandlung, Scaleinhibierung bei der Erdölförderung und/oder Korrosionsinhibierung in wässrigen Systemen.

- 10 10. Formulierung zur Wasserbehandlung, Scale-Inhibierung bei der Erdölförderung und/oder Korrosionsinhibierung, enthaltend (Meth)acrylsäurecopolymere gemäß einem der Ansprüche 5 bis 7.

15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP2004/012542

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08F8/32 C02F5/12 C08F20/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C02F C08F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2003/050404 A1 (KRONER MATTHIAS ET AL) 13 March 2003 (2003-03-13) page 1, paragraph 8-11 page 12, paragraph 16-20 page 3, paragraph 82 - page 4, paragraph 86 page 6, paragraphs 131,132	1-5,7
X	US 4 640 793 A (PERSINSKI ET AL) 3 February 1987 (1987-02-03) column 2, lines 35-61 column 3, lines 39-47 column 4, line 55 - column 5, line 8 column 7, lines 1-8 examples 105,106,109 tables 5-7	5-10
	----- -/-	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *G* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

8 February 2005

Date of mailing of the international search report

17/02/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Denis, C

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/012542

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 604 431 A (FONG ET AL) 5 August 1986 (1986-08-05) column 1, lines 9-31 column 1, line 63 - column 2, line 12 examples 1-5	5-7,9,10
E	DE 103 20 388 A1 (BASF AG) 25 November 2004 (2004-11-25) page 3, paragraphs 14,15 page 4, paragraph 26 - page 5, paragraph 33 page 6, paragraph 46 page 7, paragraph 50 - page 8, paragraph 52	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/012542

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2003050404	A1	13-03-2003	DE 10015135 A1	04-10-2001
			AT 260942 T	15-03-2004
			AU 5474301 A	08-10-2001
			BR 0109615 A	04-02-2003
			CA 2403878 A1	04-10-2001
			CN 1420896 T	28-05-2003
			DE 50101617 D1	08-04-2004
			WO 0172853 A1	04-10-2001
			EP 1274743 A1	15-01-2003
			ES 2217142 T3	01-11-2004
			JP 2003528947 T	30-09-2003
US 4640793	A	03-02-1987	AT 39345 T	15-01-1989
			AU 564259 B2	06-08-1987
			AU 2532384 A	20-09-1984
			CA 1258963 A1	05-09-1989
			DE 3475700 D1	26-01-1989
			EP 0122013 A1	17-10-1984
			EP 0210590 A2	04-02-1987
			HK 80890 A	12-10-1990
			SG 44290 G	14-02-1991
			US 4936987 A	26-06-1990
US 4604431	A	05-08-1986	CA 1239743 A1	26-07-1988
			JP 6025218 B	06-04-1994
			JP 62127303 A	09-06-1987
DE 10320388	A1	25-11-2004	WO 2004099092 A1	18-11-2004

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2004/012542

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C08F8/32 C02F5/12 C08F20/06

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C02F C08F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 2003/050404 A1 (KRONER MATTHIAS ET AL) 13. März 2003 (2003-03-13) Seite 1, Absatz 8-11 Seite 12, Absatz 16-20 Seite 3, Absatz 82 - Seite 4, Absatz 86 Seite 6, Absätze 131,132 -----	1-5,7
X	US 4 640 793 A (PERSINSKI ET AL) 3. Februar 1987 (1987-02-03) Spalte 2, Zeilen 35-61 Spalte 3, Zeilen 39-47 Spalte 4, Zeile 55 - Spalte 5, Zeile 8 Spalte 7, Zeilen 1-8 Beispiele 105,106,109 Tabellen 5-7 ----- -/--	5-10

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

8. Februar 2005

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

17/02/2005

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Denis, C

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2004/012542

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 4 604 431 A (FONG ET AL) 5. August 1986 (1986-08-05) Spalte 1, Zeilen 9-31 Spalte 1, Zeile 63 - Spalte 2, Zeile 12 Beispiele 1-5	5-7,9,10
E	DE 103 20 388 A1 (BASF AG) 25. November 2004 (2004-11-25) Seite 3, Absätze 14,15 Seite 4, Absatz 26 - Seite 5, Absatz 33 Seite 6, Absatz 46 Seite 7, Absatz 50 - Seite 8, Absatz 52	1-10

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/012542

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 2003050404 A1	13-03-2003	DE 10015135 A1	04-10-2001
		AT 260942 T	15-03-2004
		AU 5474301 A	08-10-2001
		BR 0109615 A	04-02-2003
		CA 2403878 A1	04-10-2001
		CN 1420896 T	28-05-2003
		DE 50101617 D1	08-04-2004
		WO 0172853 A1	04-10-2001
		EP 1274743 A1	15-01-2003
		ES 2217142 T3	01-11-2004
		JP 2003528947 T	30-09-2003
US 4640793 A	03-02-1987	AT 39345 T	15-01-1989
		AU 564259 B2	06-08-1987
		AU 2532384 A	20-09-1984
		CA 1258963 A1	05-09-1989
		DE 3475700 D1	26-01-1989
		EP 0122013 A1	17-10-1984
		EP 0210590 A2	04-02-1987
		HK 80890 A	12-10-1990
		SG 44290 G	14-02-1991
		US 4936987 A	26-06-1990
US 4604431 A	05-08-1986	CA 1239743 A1	26-07-1988
		JP 6025218 B	06-04-1994
		JP 62127303 A	09-06-1987
DE 10320388 A1	25-11-2004	WO 2004099092 A1	18-11-2004